

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-167308

(43)Date of publication of application : 15.10.1982

(51)Int.Cl. C08F285/00
// (C08F285/00
C08F212/06
C08F220/10
C08F220/42)

(21)Application number : 56-053645

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.1981

(72)Inventor : MORINAGA TAKASHI
OKANO YASUYUKI
TSUTSUMI MASAHIRO
TAKAGAME HISASHI
KAKEFUDA KOICHI

(54) PRODUCTION OF IMPACT-RESISTANT, WEATHER-RESISTANT THERMOPLASTIC RESIN**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin capable of forming moldings excellent in appearance, impact resistance, weather resistance, etc., by emulsion-polymerizing a vinyl monomer in the presence of a graft polymer rubber having a specified composition.

CONSTITUTION: A monomer mixture is formed by mixing 0.7W10wt% polyallyl compound with 60W99.3wt% acrylate ester containing 1W13C alkyl and 0W 30wt% vinyl compound copolymerizable with the acrylate ester. Then, 95W 60pts.wt. this monomer mixture is emulsion-polymerized in the presence of 5W 40pts.wt. diene polymer to obtain a graft polymer rubber. Next, the titled thermoplastic resin is prepared by emulsion-polymerizing 0W100wt% aromatic vinyl compound with 0W100wt% methacrylate ester and 0W40wt% vinyl cyanide compound (total of these monomers is 100wt%) in the presence of 5W50pts.wt. above-produced polymer rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B2) 昭59-49245

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和59年(1984)12月1日

C 08 F 285/00

7167-4 J

発明の数 1

(C 08 F 285/00

212/06

220/10

220/42)

(全10頁)

1

2

⑬ 耐衝撃性耐候性熱可塑性樹脂の製造法

⑭ 特 願 昭56-53645

⑮ 出 願 昭56(1981)4月8日

⑯ 公 開 昭57-167308

⑰ 昭57(1982)10月15日

⑱ 発 明 者 森永 喬

市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

⑲ 発 明 者 岡野 泰行

市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

⑳ 発 明 者 堤 正秀

市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

㉑ 発 明 者 高亀 寿

市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

㉒ 発 明 者 掛札 紘一

下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館第二工場内

㉓ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

㉕ 参考文献

特 公 昭47-47863 (JP, B1)

㉖ 特許請求の範囲

1 重合性単量体(a)として、

多価アリル化合物(I) 0.7 ~ 1.0 重量%

炭素数1 ~ 13個のアルキル基を有するアクリル酸エステル(II) 6.0 ~ 9.3 重量%

および

(III)と共重合可能なビニル化合物(IV) 0 ~ 3.0 重量%

を全体が1.0 重量%になるように使用し、該重

合性単量体(a) 9.5 ~ 6.0 重量部をジエン系重合体(b) 5 ~ 4.0 重量部の存在下に乳化重合させて得られるグラフト重合体ゴム(A) 5 ~ 5.0 重量部の存在下に、単量体(B)として、

5 芳香族ビニル化合物(V) 0 ~ 1.0 重量%

メタクリル酸エステル(VI) 0 ~ 1.0 重量%

および

シアン化ビニル化合物 VII 0 ~ 4.0 重量%

を全体が1.0 重量%になるように使用して乳化重合させることを特徴とする耐衝撃性耐候性熱可塑性樹脂の製造法。

2 重合性単量体(a)とジエン系重合体(b)のラテックスを混合して乳化重合して得られるグラフト重合体ゴム(A)のラテックス並びに単量体(B)を混合して乳化重合する特許請求の範囲第1項記載の耐衝撃性耐候性熱可塑性樹脂の製造法。

3 グラフト重合体ゴム(A)が(i)濁度2.0%以上、(ii)オリフィス流出速度 $5 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ 以下および(iii)ゲル含有量が9.0%以上である特許請求の範囲第1項または第2項記載の耐衝撃性耐候性熱可塑性樹脂の製造法。4 グラフト重合体ゴム(A)および単量体(B)を乳化重合する前に水性媒体中で攪拌速度 2.5 m/sec 以上の攪拌下で混合する特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の耐衝撃性耐候性熱可塑性樹脂の製造法。

5 多価アリル化合物がトリアリルイソシアヌレートである特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の耐衝撃性耐候性熱可塑性樹脂の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、耐衝撃性および耐候性にすぐれ、良好な成形性を有する熱可塑性樹脂の製造法に関する。

耐衝撃性樹脂としてABS樹脂と呼ばれる樹脂-ゴム2相系の熱可塑性樹脂があるが、このABS樹脂は、耐衝撃性を付与するためのゴム成分であ

るブタジエン系重合体が、主鎖中に化学的に不安定な二重結合を多く有するため、紫外線などによつて劣化し易く、耐候性の劣ることも良く知られている。このABS樹脂の耐候性の欠点を改良する方法として、主鎖中に二重結合をほとんど有しない飽和ゴム状重合体を使用する方法が提案されており、その代表的なものにアクリル系ゴムを使用したものが知られている。この飽和ゴムは、紫外線に対しては安定であるが、反面、架橋やグラフト活性点を有していないため、この樹脂-ゴム2相系樹脂の必須条件であるゴム架橋やグラフト構造をとりにくく、そのため、耐衝撃性がでにくかつたり、ゴムが成形中に変形して、射出成形品の表面にウェルド2色性を生じやすく成形品外観がABS樹脂に比べて劣るという欠点があつた。この欠点を改良するため、いろいろな架橋剤の種類を選定して共重合したり過酸化剤架橋などの方法が提案されている。しかし、一般に、アクリル系ゴムの架橋度を上げると成形品外観は改良されるが耐衝撃性が低下し、目的とする耐衝撃性樹脂を得ることができない。

本発明者等は、これら従来法における欠点を改良する目的で研究を行なつた結果、耐衝撃性にすぐれ、かつ、成形品の外観の改良された耐候性熱可塑性樹脂の製造法を見出し、本発明を得た。ここで成形品外観は主としてウェルド部二色性のことをいい、ウェルド部二色性とは射出成形品において、そのウェルド部を境に、色調が濃淡二色性を呈することをいう。これは色調に方向性があるため方向性の異なるものが、突き合わされるウェルド部に発生するものと考えられている。

すなわち、本発明は、重合性単量体(a)として、多価アリル化合物(I) 0.7～1.0重量%

炭素数1～13個のアルキル基を有するアクリル酸エステル(II) 6.0～99.3重量%
および

(II)と共重合可能なビニル化合物(III) 0～30重量%

を全体が100重量%になるように使用し、該重合性単量体(a) 95～60重量部をジエン系重合体(b) 5～40重量部の存在下に乳化重合させて得られるグラフト重合体ゴム[A] 5～50重量部の存在下に、単量体(B)として、

芳香族ビニル化合物(IV) 0～100重量%

メタクリル酸エステル(V) 0～100重量%
および

シアン化ビニル化合物(VI) 0～40重量%
を全体が100重量%になるように使用して乳化重合させることを特徴とする耐衝撃性耐候性熱可塑性樹脂の製造法に関する。

本発明において、第1に重要なことは、ジエン系重合体(b)に、重合性単量体(a)としてアクリル酸エステルおよび多価アリル化合物を必須成分として配合し乳化重合して得られるグラフト重合体ゴム[A]を使用することである。

すなわち、アクリル酸エステルに架橋剤を共重合させて得た架橋アクリルゴムにスチレン、アクリロニトリル等をグラフト重合させて得た耐衝撃性耐候性グラフト樹脂では該アクリルゴムの架橋度を上げると成形品の外観は良くなるが、耐衝撃性が低下し、逆に架橋度を下げると成形品のウェルド二色性が目立つようになる。本発明はこの相反する2つの因子を両立させるため、ゴムとしての特性のすぐれたジエン系共重合体ゴムラテックスを核として、これにアクリル酸エステルと架橋剤としての多価アリル化合物を乳化グラフト重合させることにより、ジエン系ゴムの特性を保持しかつ、耐候性の欠点を改良したゴムラテックスを得ることができ、また、架橋剤として多価アリル化合物を使用すると、架橋度が向上するとともにジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の多価ビニル化合物を架橋剤としたのでは得られないグラフト化率の向上効果がみられ、その結果として耐衝撃性と成形品外観の改良効果が、多価ビニル化合物に比べて顕著にすぐれる。

本発明のグラフト重合体ゴム[A]を得る場合、ジエン系重合体(b)としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体等が使用でき、重合性単量体としては、多価アリル化合物(I)、炭素数1～13個のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル(II)および必要に応じて(II)と共重合可能な他の単量体(III)が使用できる。

重合性単量体(a)としては、(I) 0.7～1.0重量% (好ましくは1～5重量%)、(II) 6.0～99.3重量% (好ましくは6.5～99重量%)、(III) 0～30重量%で全体が100重量%になるような割合で使用される。(I)が0.7重量%未満では、架橋度が充分向上せず10重量%を越えると架橋度が

5

過剰となり、いずれも耐衝撃性が低下する。(Ⅳは、30重量%を越えると重合性単量体(a)を重合させたときにアクリルゴムとしての特性が充分得られないため好ましくない。

上記重合性単量体(a)と上記ジエン系共重合体(b)は(b)/(a)が重量比で5/95~40/60の割合で使用される。5/95を越えると、耐衝撃性、成形品外観の改良効果が不充分であり、40/60未満では耐候性が悪くなり好ましくない。

また、上記ジエン系共重合体(b)は予め水性媒体中に分散させた、ラテックス体として使用するの、乳化重合に際して、分散を容易にする上で好ましい。

上記グラフト重合体ゴムを得るための乳化重合法としては、当業者によく知られた方法を採用することができる。乳化重合に際して少量の乳化剤としてオレイン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダなどのアニオン系乳化剤やポリオキシエチレンセチルエーテルのようなノニオン系乳化剤を使用してもよく、また、重合開始剤としては、通常の乳化重合に用いられる例えば、過硫酸塩やキユメンハイドロパーオキシサイドナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートで構成されるレッドツクス系のものが使用される。

上記グラフト重合体ゴム〔A〕は、(1)オリフィス流出速度が $5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 以下でかつゲル含有量が90%以上の架橋度を有し、かつ(2)濁度が20%以上であるようなゴム粒子径を有する場合に、本発明の目的とする効果が最も有効に得られ、オリフィス流出速度が $5 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ 以下、あるいはゲル含有量が90%以上であることはゴムの架橋が充分であることを示し、この場合、射出成形の剪断力によりゴム成分が配向変形しにくく、従つて、ウェルド部二色性が小さくなる。又、濁度はゴム粒子径に関連するものであり、濁度が20%以上の場合耐衝撃性が優れるばかりではなく、オリフィス流出速度も小さくなる傾向にある。濁度は20%以上、特に30%以上が好ましい。

本発明において、上記グラフト重合体ゴム〔A〕の存在下に、単量体〔B〕として

芳香族ビニル化合物(Ⅳ) 0~100重量%

メタクリル酸エステル(V) 0~100重量%

6

および

シアン化ビニル化合物(VI) 0~40重量%が全体で100重量%になるように使用して乳化重合させられる。単量体〔B〕としてシアン化ビニル化合物(VI)は多すぎると成形性が低下するので40重量%以下で使用するのが好ましい。また、芳香族ビニル化合物(Ⅳ)を30重量%以上使用する場合、本発明で最終的に得られる樹脂の成形性がより良好であり、シアン化ビニル化合物を10重量%以上使用すると耐薬品性等がよくなる。よつて、単量体〔B〕としては、上記(Ⅳ)を30~100重量%(特に50~90重量%)、(V)を0~70重量%(特に0~40重量%)および(VI)を0~30重量%(特に10~30重量%)の割合で使用するのが好ましい。

上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン若しくは α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、 β -ブチルスチレン等の核置換スチレン等、シアン化ビニル化合物としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等、メタクリル酸エステルとしてはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が使用できる。

上記グラフト共重合体ゴム〔A〕と上記単量体〔B〕を乳化重合するに先だつて、特に好ましくは乳化重合直前に水性媒体中で 2.5 m/sec 以上で、高速攪拌処理したのち、グラフト重合するのが本発明の目的の1つである耐衝撃性を最も向上させることができる。その作用効果は、架橋したゴム状重合体に上記単量体群が均一に含浸膨潤させることであると考えられる。攪拌速度が 2.5 m/sec より小さい場合には、この作用効果が小さく、最も有効な耐衝撃性向上効果がみられない。ここで、攪拌速度とは攪拌翼の周速度である。この攪拌において、高速剪断を伴うのが好ましく、特に速度勾配 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$ の剪断を伴うのが好ましい。このような剪断攪拌は、ホモミキサー等で行なうことができる。

本発明において上記グラフト重合体ゴム〔A〕と上記単量体〔B〕は、〔A〕5~50重量部に対して、〔B〕95~50重量部使用されるのが好ましい。〔A〕/〔B〕が重量比で5/95未満では最終的に得られる樹脂の耐衝撃性が低下し、50/50を越えると機械的強度、耐熱変形性が

低下する。

また、上記グラフト重合体ゴム〔A〕の存在下に上記単量体〔B〕を乳化重合するに際し乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤などが適宜添加される。乳化剤としてはオレイン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ロジン酸、ドデシル硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、アルキルスルフォコハク酸等のナトリウム塩、カリウム塩等のアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンセチルエーテル等のノニオン系乳化剤が好ましい。重合開始剤としては過硫酸塩やキヌメンハイドロパーオキサイドナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等のレドックス系開始剤が上記単量体〔B〕に対し約0.1～2重量%使用される。連鎖移動剤としてはtert-ブチルメルカプタンなどが単量体〔B〕に対して約1重量%以内の量が使用される。乳化重合は、窒素等の不活性ガス雰囲気で行なうのが好ましく、また重合温度は20～100℃、特に50～90℃の範囲で行なうのが好ましい。なお、グラフト重合体ゴムの製造に際しても同様の条件を採用すればよい。

乳化重合後の樹脂ラテックスは塩析などの方法を利用して樹脂を凝固分離し、脱水乾燥後、例えば押出機等を使つてペレット化し、熱可塑性樹脂成形材料として成形に供せられる。

また、本発明により得られた熱可塑性樹脂は、例えばスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、ポリ塩化ビニル等と適宜、混合して使用してもよい。

なお、本発明においてオリフィス流出速度とは、乾燥した重合体を高化式フローテスターで温度200℃、圧力30kg/cm²、オリフィス径1mm ϕ ×2mmの条件下で測定したものである。また、ゲル含量とは重合体1gをアセトン50mlに溶かし、不溶分を遠心分離し、その絶乾重量(W)gを求めW/1×100%として計算したものである。さらに、濁度とは、重合体をイオン交換水に固形分が0.03重量%となるように分散させ、これを試料として濁度計(例えば日本電色工業製ND-H5型)で測定したものである。また、グラフト化率はグラフト重合させて得られた脱水粉末を、アセトンを溶媒として、ソックスレー抽出器を用いて24時

間抽出させて不溶分を得、さらに、この不溶分中に含まれるアクリロニトリル量を求め、仕込組成比を考慮して次式によつて算出した。

$$\text{グラフト化率} = \frac{\text{樹脂不溶分中に含まれるグラフトモノマー重量}}{\text{全仕込グラフトモノマー重量}} \times 100$$

以下、実施例で更に詳しく説明する。なお、実施例中に、部とあるのは、特にことわらない限り重量部のことである。

実施例 1

1-1 グラフト重合体ゴムラテックスの製造〔配合組成〕

成分 I

ポリブタジエンラテックス 200部(固形分)

成分 II

アクリル酸ブチルエステル 800部

および

トリアリルイソシアヌレート 16部

成分 III

過硫酸カリウム 0.4部

亜硫酸ナトリウム 0.04部

乳化剤(ノンサールTN-1, 日本油脂製脂肪酸石けん) 9.2部

および

脱イオン水 1420部

〔重合操作〕

反応容器に成分Iおよび均一に溶解した成分IIIを仕込んで混合攪拌したのち、均一に溶解した成分IIを添加し、窒素置換後昇温し60～65℃で12時間、85～90℃で3時間重合させた。

この時の重合率は99重量%であつた。

1-2 グラフト重合体ゴムラテックス存在下の乳化重合

〔配合組成〕

成分 IV

脱イオン水 1425部

乳化剤(ノンサールTN-1) 10.6部

および

ロングリット 2.8部

成分 V

スチレン 600部

アクリロニトリル 200部

キユメンハイドロパーオ
キサイド (CHP)

2.8 部

および

ターシャリドデシルメル
カプタン (TPM)

2.2 部

〔重合操作〕

TKホモミキサー (特殊機化工業^(株)製) を備えた容器に均一に溶解した成分IVと成分Vを仕込み、窒素置換後 4 m/sec の攪拌速度でホモミキサー処理5分間行なったのち、ゴム状重合体ラテックス200部 (固形分) を添加し、更にホモミキサー処理を30分間行なった。その後窒素置換した反応容器に移し 70°C で12時間、 90°C で4時間重合を行ない、乳化グラフト重合体ラテックスを得た。この乳化グラフト重合体ラテックスをカリミヨウバンを溶解した熱水中で塩析し、脱水乾燥して樹脂粉末を得た。この粉末を押出機でペレット化し、物性評価用試料に供した。なお、この乳化グラフト重合体ラテックスの粉末化、ペレット化の方法は、後述する実施例のいずれの場合にもすべて同様の方法であつた。

実施例 2

トリアリルイソシアヌレート⁵の代りに、トリアリルシアヌレートおよびジアリルフタレート¹⁵を別に使用し、その他は実施例1に準じて行なった。25

参考例 1

ポリブタジエンラテックス (成分I) の代りに、アクリル酸ブチル98重量%とトリアリルイソシアヌレート2重量%の共重合体ラテックスを使用した以外は実施例1に準じて行なった。

参考例 2

トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート等の多価アリル化合物の代りにジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレートを別々に使用し、その他は実施例1に準じて行なった。

15 実施例1~2、参考例1~2の評価結果を表1に示した。尚、物性はJIS又はASTMの該当する試験法に準じて行ない、又、ウエルド部二色性は、シアニンブルー系着色剤1.5PHS、 TiO_2 0.2PHRで着色したペレットを試料とし、ウエルドを形成する試験金型で、シリンダー温度 240°C で射出成形して外観を目視で評価した。評価基準は◎はほとんどなし、×は明らかにウエルド二色性が認められるもの、△はこれらの中間として行なった。

表 1 試験結果

| 項目 番号 | グリフト 重合体ゴ ム中のポ リアタジ エンの量 | 架橋剤の種類 | 架橋剤の量 | 高速攪 拌処理 の有無 | グラフト重合体ゴムの特性 | | | 最終生成樹脂の特性 | | | | |
|----------|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------|--|-----------|----|------------|---------------|--------------------|---|------------------|
| | | | | | オリフィス 流出速度 | ゲル含 有量 | 濁度 | グラフト 化率 | アイゾツ ト衝撃値 | 引張り 強さ | 流れ性 | ウェル ト部ニ 色性 |
| 実施例1 | 20 | トリアリルイソシアヌ レート | 2 | 有 | 2.5 | 97 | 35 | 25 | 15 | 430 | 2.5 | ○ |
| 実施例2 | 20 | トリアリルイソシアヌレート | " | " | 3.5 | 95 | 35 | 20 | 12 | 420 | 3.5 | ○ |
| " | " | ジアリルフタレート | " | " | 4.3 | 90 | 35 | 15 | 10 | 420 | 3.5 | ○ |
| 参考例1 | 0 | トリアリルイソシアヌレ ート | " | " | 3.8 | 97 | 30 | 25 | 10 | 430 | 3.0 | × |
| 参考例2 | 20 | ジビニルベンジン | " | " | 12.0 | 85 | 35 | 5 | 4.5 | 310 | 4.3 | △ |
| " | " | トリメチロールプロパ ントリメタクリレート | " | " | 8.5 | 90 | 35 | 5 | 5.8 | 350 | 4.5 | △ |
| " | " | エチレングリコールジメ タクリレート | " | " | 10.5 | 80 | 35 | 3 | 4.2 | 360 | 4.0 | △ |
| " | " | ジエチレングリコールジ メタクリレート | " | " | 10.0 | 83 | 35 | 3 | 4.8 | 340 | 4.8 | △ |
| " | " | トリエチレングリコール ジメタクリレート | " | " | 9.5 | 83 | 35 | 3 | 4.5 | 340 | 4.2 | △ |
| 単 位 | % | — | % (アクリ ル酸ブチル に対し) | — | $\times 10^{-3}$ cm ³ /sec | % | % | % | kg. cm/cm | kg/cm ² | 10 ⁻³ cm ³ /sec | — |
| 試 験 法 | — | — | — | — | 前 記 | 前記 | 前記 | 前記 | ASTM D 256 | JISK 6301 | 200℃ 20kg/cm ² ノズル 1φ×2 | 前記 |

実施例 3

実施例1の配合組成でグラフト重合体ゴムラテックスの製造における成分Ⅱのトリアリルイソシアヌレート量をアクリル酸ブチルエステルに対し1重量%（実施例3-1）、5重量%（実施例3-2）に変えてゴム状重合体ラテックスを合成した。その他は実施例1に準じて行なった。

* 参考例 3

実施例3のトリアリルイソシアヌレートの量を0.5重量%に変えたほかは実施例1に準じて合成を行なった。

実施例3、参考例3の結果を実施例1の結果と共に表2に示した。

表 2

| 項目 番号 | トリアリルイソシアヌレート量(%) | グラフト重合体ゴムの特性 | | | 最終生成樹脂の特性 | | | | |
|------------|-------------------|--|------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------|
| | | オリフィス 流出速度 ($\times 10^{-3}$ cm/sec) | ゲル含 有量 (%) | ラテッ クス 濁度(%) | グラフト 化率 (%) | アイゾット 衝撃値 (kg· cm/cm) | 引張り 強さ (kg/cm) | 流れ性 (10^{-3} cm/sec) | ウェルド部二 色性 |
| 参考例3 | 0.5 | 10.8 | 75 | 35 | 8 | 5.0 | 360 | 3.5 | × |
| 実施例 3-1 | 1.0 | 5.0 | 90 | 35 | 15 | 10 | 400 | 3.0 | ○ |
| 実施例1 | 2.0 | 2.5 | 97 | 35 | 25 | 15 | 430 | 2.5 | ○ |
| 実施例 3-2 | 5.0 | 0.5 | 99 | 35 | 30 | 7.5 | 450 | 2.0 | ○ |

実施例 4

実施例1の配合組成中、グラフト重合体ゴムラテックスにグラフト重合する成分Vの単量体を次の如く変更した以外は実施例1に準じて行なった。

成分 V

スチレン 453部
アクリロニトリル 227部
メタクリル酸メチル 120部
キユメンハイドロパーオキシサイド 2.8部
および
ターシャリドデシルメルカプタン 2.2部*

* 実施例 5

実施例1の配合組成中、成分Ⅱを下記の如く変更した以外は実施例1に準じて行なった。

成分Ⅱ

25 アクリル酸ブチルエステル 720部
アクリロニトリル 80部
および
トリアリルイソシアヌレート 16部
実施例4～5の結果を実施例1の結果と共に表3に示した。

表 3 試験結果

| 項目 番号 | グラフト重合体ゴムの組成(重量%) | | | | 単量体(B)の組成(重量%) | | | 最終生成の特性 | | | |
|----------|-------------------|----------|----------|---------------|----------------|----------|-----------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------------|--------------|
| | ポリブタジエン | アクリル酸ブチル | アクリロニトリル | トリアリルイソシアヌレート | スチレン | アクリロニトリル | メタクリル酸メチル | アイゾット 衝撃値 (kg· cm/cm) | 引張り 強さ (kg/cm) | 流れ性 ($\times 10^{-3}$ cm/sec) | ウェルド部二 色性 |
| 実施例1 | 20 | 78 | — | 2 | 75 | 25 | — | 15 | 430 | 2.5 | ○ |
| 実施例4 | 20 | 78 | — | 2 | 57 | 28 | 15 | 12 | 410 | 3.0 | ○ |
| 実施例5 | 20 | 72 | 8 | 2 | 75 | 25 | — | 18 | 440 | 2.0 | ○ |

実施例 6

実施例1の配合組成に準じて合成したグラフト

重合体ゴムラテックス〔A〕を固形分で24%（実施例6-1）、15%（実施例6-2）、

15

10% (実施例6-3) に変えてグラフト重合させた。その他は実施例1に準じて行なった。

実施例 7

実施例1の配合組成に準じて合成したグラフト重合体ゴムラテックス〔A〕を固形分で35%に変えて、その他は実施例1に準じて行なった。

このようにして得た粉末状樹脂にスチレン-アクリロニトリル共重合体 (アクリロニトリル含有量28%) を表4に示す配合 (部) でスーパーミキサーで混合し、ついで押出機にてペレット化し* 10

16

*たのち、特性評価を行なった。

表 4 配 合

| | 実施例 7-1 | 実施例 7-2 |
|-------------------|------------|------------|
| 粉末状樹脂 | 43 | 59 |
| スチレン-アクリロニトリル共重合体 | 57 | 41 |

実施例6~7の結果を表5に示した。

表 5 試 験 結 果

| 項目 番号 | 本発明の 樹 脂 (粉末) 中のゴム量 (重量%) | 樹脂ブレンド成分 | | 樹 脂 ブレンド中 のゴム量 (重量%) | ブレンド樹脂の特性 | | | |
|------------|---------------------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--|-----------------|
| | | 本発明の 樹脂 (粉末) | アクリロ ニトリル- スチレン 共重合体 | | アイゾット 衝撃値 (kg・ cm/cm) | 引張り 強さ (kg/cm ²) | 流 れ 性 (×10 ⁻³ cm/sec) | ウェル 部 二色性 |
| 実施例 6-1 | 24 | 100 | 0 | 24 | 28 | 400 | 2.0 | ○ |
| 実施例1 | 20 | " | " | 20 | 15 | 430 | 2.5 | ○ |
| 実施例 6-2 | 15 | " | " | 15 | 10 | 450 | 3.3 | ○ |
| 実施例 6-3 | 10 | " | " | 10 | 6.5 | 480 | 3.8 | ○ |
| 実施例 7-1 | 35 | 59 | 41 | 20 | 14 | 430 | 2.8 | ○ |
| 実施例 7-2 | " | 43 | 57 | 15 | 9.3 | 450 | 3.5 | ○ |

参考例 4

実施例1の配合組成で、グラフト重合体ゴムラテックスの製造で用いるポリブタジエンラテックス (成分I) を使用せず、成分IIの単量体組成をアクリル酸ブチルエステル1000部、トリアリルイソシアヌレート16部とし、これに伴つて、成分IIIの乳化剤 (ノンサルTN-1) を12部とし、又、ミキシング処理に代えてプロペラ型攪拌羽根を用い、攪拌速度1m/secで処理した。その他は実施例1に準じて行なった。

参考例 5

実施例1の配合組成で成分Iのポリブタジエンラテックスの代りにアクリル酸ブチル194部、トリアリルイソシアヌレート6部の共重合体ラテックスをつくり、これを核ラテックスとしてグラフト重合体ゴムラテックスを製造し、その後の樹脂成分単量体の乳化重合に先だつて、ミキシング処理に代えてプロペラ型攪拌羽根を用い、攪拌速度1m/secで処理した。その他は実施例1に準じて行なった。

参考例4~5の計果を実施例1、参考例1と比較して表6に示した。

表 6 試験結果

| 項目 番号 | ゴム成分中のポリブタジエン量(%) | 核ラテックスの種類 | 撈拌処理の撈拌速度 (m/sec) | グラフト重合体ゴムの特性 | | | 最終生成樹脂の特性 | | | | |
|----------|-------------------|------------|-------------------|--------------------------------------|-----------|-------------|------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------|
| | | | | オリフィス流出速度 ($\times 10^{-3}$ cm/sec) | ゲル含有量 (%) | ラテックス濁度 (%) | グラフト化率 (%) | アイソント衝撃値 (kg·cm/cm) | 引張り強さ (kg/cm ²) | 流れ性 ($\times 10^3$ cm/sec) | ウェルド部二色性 |
| 実施例 1 | 20 | ポリブタジエン | 5 | 2.5 | 97 | 35 | 25 | 15 | 430 | 2.5 | ○ |
| 参考例 1 | 0 | アクリル酸ブチルゴム | 5 | 6.0 | 97 | 30 | 20 | 8.5 | 430 | 3.0 | × |
| 参考例 4 | 0 | " | 1 | " | " | 30 | 10 | 6.0 | 400 | 3.3 | × |
| 参考例 5 | 0 | なし | 1 | 6.5 | 97 | 5 | 10 | 4.8 | 400 | 3.8 | × |

実施例 8

実施例1および実施例1のポリブタジエンゴムラテックスの量を重合体ゴムラテックス固形分中10% (実施例8-1)、30% (実施例8-2)としその他は実施例1に準じて合成して得られた重合体について、促進耐候性試験を行なった。試験法はサンシャインウエザオメータで伸びの変化を試験した。

* 参考例 6

実施例1のポリブタジエンラテックスの量を50%とし、その他は実施例1に準じて合成して得られた重合体について、実施例8と同様に、促進耐候性試験を行なった。なお、この時比較材料として、市販の一般ABS樹脂についても同時に試験を行なった。

* 実施例8、参考例6の試験結果を表7に示した。

表 7 試験結果

| 項目 番号 | グラフト重合体ゴム中のポリブタジエン量(%) | 最終生成樹脂の特性 | | | | サンシャインウエザオメータ照射 300Hr | | | |
|----------|------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------|--------------------------|-----|-----------|-----|
| | | アイソント衝撃値 (kg·cm/cm) | 引張り強さ (kg/cm ²) | 流れ性 ($\times 10^{-3}$ cm/sec) | ウェルド部二色性 | 伸び (%) | | 伸び保持率 (%) | |
| | | | | | | 照射前 | 照射後 | 照射前 | 照射後 |
| 参考例 1 | 0 | 10 | 430 | 3.0 | × | 33 | 28 | 100 | 85 |
| 実施例 8-1 | 10 | 12 | 430 | 2.5 | △~○ | 30 | 25 | " | 83 |
| 実施例 1 | 20 | 15 | 430 | 2.5 | ○ | 30 | 25 | " | 83 |
| 実施例 8-2 | 30 | 18 | 430 | 2.3 | ○ | 28 | 22 | " | 79 |
| 参考例 6 | 50 | 20 | 440 | 2.0 | ○ | 33 | 15 | " | 45 |
| 市販ABS樹脂 | — | 15 | 440 | 2.5 | ○ | 35 | 10 | " | 29 |

本発明において、

- (1) ジエン系重合体ラテックスの存在下でアクリル酸ブチルをグラフト重合させることにより、変形しにくいジエン系重合体を核として、変形性を加良しジエン系重合体表面をアクリル酸ブ

40

チルでクラフト重合して被覆することになりジエン系重合体の耐候性を改良したゴム状重合体を得ることができ、

- (2) アクリル酸ブチルの重合の際多価アリル化合物、特にトリアリルイソシアヌレートと共重合

させることにより、多価ビニル化合物では得られない、架橋度と単量体〔B〕のグラフト化率が向上し、その結果、最終的に得られる耐候性耐衝撃性熱可塑性樹脂は耐衝撃性と成形品外観が著しく優れたものである。

- (3) また、本発明において、グラフト共重合体ゴム〔A〕が、イ)濁度が20%以上のゴム粒子径を有しロ)オリフィス流出速度 5×10^{-3} cm/sec以下、およびゲル含有量が90%以上

の架橋度をもつ時に、耐衝撃性と成形品外観のバランスが最もすぐれていた。

- (4) さらに、グラフト共重合体ゴム〔A〕に単量体〔B〕を乳化グラフト重合する前に、攪拌速度2.5 m/sec以上の攪拌下、水性媒体中で混合することにより、グラフト共重合体ゴム〔A〕に単量体〔B〕が充分膨潤するため単量体〔B〕のグラフト化率が向上し、耐衝撃性が向上して最も有効であつた。